第 43 卷　第 1 期
2023 年 2 月

桂 林 电 子 科 技 大 学 学 报
Journal of Guilin University of Electronic Technology

Vol. 43，No. 1
Feb. 2023

还原氧化石墨烯/铜复合热界面材料的实验研究

曾发兵，张月星，张　平

（桂林电子科技大学 机电工程学院，广西 桂林　541004）

摘　要：为了提高热界面材料的导热性能，采用电泳沉积法制备还原氧化石墨烯/铜复合材料，对比分析还原氧化石墨烯/铜、多层石墨烯和纳米银对环氧树脂热导率的增强效果。采用扫描电镜对还原氧化石墨烯/铜复合材料的微观形貌进行表征；使用热常数分析仪、数字式粘度计和接触热阻测试仪分别对环氧树脂基复合热界面材料的热导率、粘度和界面热阻进行调控测试。结果表明，实验成功制备了还原氧化石墨烯/铜，且金属铜颗粒均匀分布在石墨烯片层间；还原氧化石墨烯/铜、多层石墨烯、纳米银对环氧树脂的导热系数均有提高；还原氧化石墨烯/铜复合材料质量分数为 30%时，环氧树脂基复合热界面材料的导热系数提高了 4.5 倍；在 0.9 MPa 压力下，界面接触热阻为 37.06 $mm^2 \cdot K \cdot W^{-1}$，与不添加界面材料时相比降低了 35.9%（未添加热界面材料时界面接触热阻为 57.84 $mm^2 \cdot K \cdot W^{-1}$）。高导热材料能提高环氧树脂基热界面材料的热导率，可显著改善接触面的传热性能。

关键词：热界面材料；热导率；接触热阻；石墨烯/铜；电泳沉积法

中图分类号：TB333　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：1673-808X(2023)01-0082-05

Experimental research on reduced Graphene-Oxide/Copper composite thermal interface materials

ZENG Fabing，ZHANG Yuexing，ZHANG Ping

（School of Mechanical and Electrical Engineering，Guilin University of Electronic Technology，Guilin 541004，China）

Abstract：In order to improve the thermal conductivity of thermal interface materials，reduced graphene oxide/copper composite materials were prepared by electrophoretic deposition，and the effects of reduced graphene oxide/copper，multilayer graphene and nano-silver on the thermal conductivity of epoxy resin were compared and analyzed. The microscopic morphology of the reduced graphene oxide/copper composite material was characterized by scanning electron microscopy. Thermal constant analyzer，digital viscometer and contact thermal resistance tester were used to control and test the thermal conductivity，viscosity and interface thermal resistance of epoxy resin-based composite thermal interface materials. The results show that the experiment successfully prepared reduced graphene oxide/copper，and the metal copper particles were evenly distributed between graphene sheets；in addition，the thermal conductivity of reduced graphene oxide/copper，multilayer graphene，and nano-silver to epoxy resin both have improved. When the mass fraction of the reduced graphene oxide/copper composite material is 30%，the thermal conductivity of the epoxy resin-based composite thermal interface material is increased by 4.5 times. Under a pressure of 0.9 MPa，the interface contact thermal resistance is 37.06 $mm^2 \cdot K \cdot W^{-1}$，which is 35.9% lower than when no interface material is added (the interface contact thermal resistance is 57.84 $mm^2 \cdot K \cdot W^{-1}$ when no thermal interface material is added.). High thermal conductivity materials can increase the thermal conductivity of epoxy resin-based thermal interface materials and significantly improve the heat transfer performance of the contact surface.

Key words：thermal interface material；thermal conductivity；the contact thermal resistance；graphene/copper；electrophoretic deposition

收稿日期：2021-04-19
基金项目：国家自然科学基金(52076048)
通信作者：张平(1981—)，男，教授，博士，研究方向为系统热控制理论及技术。E-mail：pingzhang@guet.edu.cn
引文格式：曾发兵，张月星，张平. 还原氧化石墨烯/铜复合热界面材料的实验研究[J]. 桂林电子科技大学学报，2023，43(1)：82-86.

微电子封装技术的发展促使电子器件朝着微型化、高密度、稳定化方向发展[1]。同时,功率及功率密度随之增大,导致电子器件的发热量迅速增加,若不能及时将热量排出电子器件,过多的热量积累将会造成芯片性能降低、设备出现故障、元器件功能退化甚至完全失效等问题[2]。

界面结构在微电子封装环境中的存在较为普遍,固体-固体接触界面并非宏观显示的完全接触,而是表面的峰谷相互交错,实际的接触面积相对较小[3]。研究表明,即使在接触表面施加 10 MPa 压力,但真实接触面积不到总面积的 3%,其余绝大部分未接触空间充满了低热导率的空气(0.02 N/(m·K))[4]。因此,界面接触的热阻调控对电子产品的工作性能及稳定性至关重要。热源与散热器之间的微米级间隙是造成热量积累的原因。为解决热量堆积问题,通过在界面处添加热界面散热材料,以填补界面间的空气间隙,可实现有效散热。目前,常用界面散热材料包括导热膏、导热垫片、导热凝胶等[5],常见的导热膏如导热硅脂类材料的导热系数较低,并不能满足大功率电子器件的散热要求[6]。添加纳米银的硅脂材料导热系数有所提高,但其成本相对较高,难以成为高功率电子器件的高性价比散热材料[7]。环氧树脂作为基体材料具有卓越的粘接性、延展性及良好的可处理性能[8],广泛应于电子工业[9]。向环氧树脂基中添加石墨烯[10]、氧化石墨烯[11]、金刚石[12]、碳纳米管[13]、纳米银[14]、纳米铜[15]等高导热材料成为研究热点。Thostenso 等[16]向环氧树脂中添加质量分数为 5% 的多壁碳纳米管,其导热系数提高 60%;Koorosh 等[17]在固-固界面间隙中填充纳米铝涂层,界面热阻下降 38%。Cui[18]等制备了混合多壁碳纳米管、二氧化硅、环氧树脂的复合材料,其导热系数提高 67%。

金属铜具有良好的热导率和延展性,将其作为增强基用于还原氧化石墨烯[19]的增强,获得还原氧化石墨烯/铜新型导热材料(RGO/Cu)。分别将 RGO/Cu、多层石墨烯(MLG)、纳米银(Nano -silver)添加到环氧树脂基体材料中,研究新型导热材料的种类、含量对环氧树脂热界面材料热导率及界面传热性能的影响。

1　实验

1.1　还原氧化石墨烯-铜的制备

采用改进 Hummer 法[20]将石墨粉氧化制备成具有较高氧化程度的氧化石墨烯,然后采用电泳沉积法将氧化石墨烯沉积为 RGO/Cu。

在 0 ℃冰水浴条件下,向浓度为 98%的浓硫酸(H_2SO_4)中缓慢添加 1 g 石墨粉,转子以一定速度转动,边搅拌边添加;待搅拌均匀后,以一定速率将 3 g 高锰酸钾($KMnO_4$)添加到烧杯中,在低温条件下继续搅拌 2 h;将烧杯置于 35 ℃温水浴中持续搅拌 30 min 后,向烧杯中添加大量的蒸馏水(H_2O),进行高温反应,直到反应体系温度不再升高(总体温度不超过 98 ℃),停止加水。向烧杯中加入浓度为 5%的双氧水(H_2O_2),直至烧杯内无气泡产生,趁热将反应物移至离心管中,以 8 500 r/min 的转速离心 8 min,移除上层液体;用浓度为 5%的稀盐酸(HCl)和去离子水(H_2O)反复多次洗涤,直至上层液体接近中性。将沉淀物质置于冷冻干燥箱中,充分冷冻干燥,得到氧化石墨。取一定质量的氧化石墨加入水溶液中,通过超声振荡的方式辅助分散 2 h,制备氧化石墨烯分散液;先后用丙酮、无水乙醇清洗铜箔,再用 5%浓度的稀盐酸进行酸洗处理;晾干后将铜箔作为电极,采用电泳沉积法制备 RGO/Cu。由于氧化石墨烯携带负电离子,在通入直流电的情况下,负电离子向阳极迁移,氧化石墨烯被还原为还原氧化石墨烯,沉积吸附在铜箔表面,而阳极的铜箔会有少数金属铜离子迁移出来,并分散到石墨烯片层间,由此制得 RGO/Cu 复合材料。

1.2　环氧树脂复合材料的制备

为满足电子器件本身在实际应用环境中的绝缘性与高导热性要求,向环氧树脂基内部添加高导热材料,制备环氧树脂基复合热界面材料,以提高环氧树脂的导热性。环氧树脂基复合热界面材料的制备流程如图 1 所示。

1)将还原氧化石墨烯-铜置于真空干燥箱中干燥一段时间,去除多余的水分;

2)将一定比例的 E51 型环氧树脂与 650 聚酰胺树脂固化剂混合于烧杯中,置于 45 ℃水浴,并加热搅拌 30 min,使其混合均匀;

3)将真空干燥后的 RGO/Cu 加入环氧树脂与固化剂的混合液中,并添加一定量的 660A 型环氧丙烷丁基醚稀释剂,继续搅拌 30 min;

4)向烧杯中添加一定量的丙酮,置于 55 ℃水浴中超声分散 8 min;

5)将烧杯置于真空搅拌机中,调节真空度与搅拌速率,搅拌 4 h,得到 RGO/Cu 环氧树脂基复合热界面材料。

重复以上步骤,分别添加 MLG、纳米银,得到 MLG 环氧树脂基复合热界面材料及纳米银/环氧树

脂基复合热界面材料。

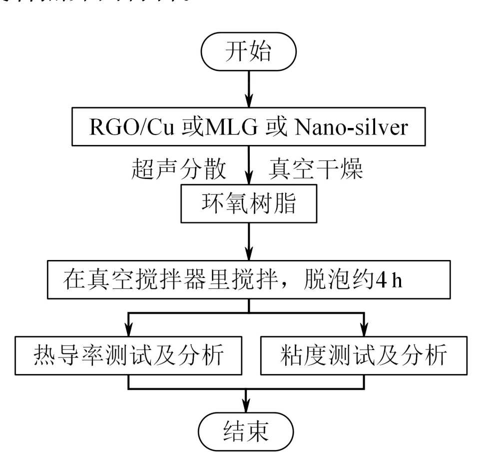


图 1 环氧树脂复合热界面材料的制备及测试流程

1.3 热性能测试与粘度测量

使用 Hot Disk 热常数分析仪对环氧树脂基复合热界面材料进行热导率测试，对比纯环氧树脂与添加不同增强材料的复合材料的导热系数。

流动性是热界面材料的重要参数，以材料的粘度来体现流动性，采用数字粘度计对复合材料进行粘度测量。研究 RGO/Cu、MLG 和 Nano-silver 对环氧树脂粘度的影响，分析粘度与热导率的对应关系。

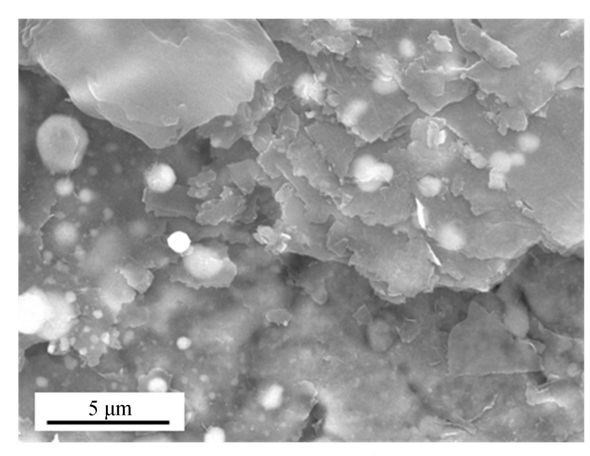
2 结果与讨论

2.1 还原氧化石墨烯/铜复合材料的微观形貌

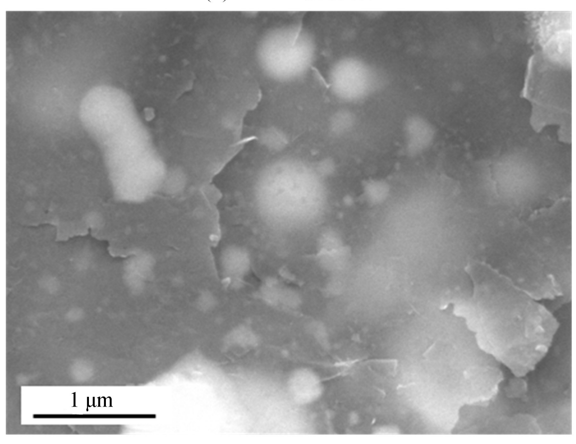
还原氧化石墨烯-铜复合热界面材料的扫描电镜图如图 2 所示。从图 2 可看出，材料中有大量层状的透明褶皱，说明成功制备了石墨烯材料。同时，可看到在石墨烯表面及片层之间有许多白色颗粒状物质，此物质为电泳沉积时沉积在石墨烯片层间的金属铜粒子。从微观角度看，金属铜颗粒起连接石墨烯的作用，增强了石墨烯的强度，同时充当分散剂的角色，以防止石墨烯发生聚合。在石墨烯层与层之间增加传热通道，可提高片层间的传热效率，从而提高石墨烯-铜复合材料的热导率。在还原堆积过程中，石墨烯内部会有孔隙生成，铜粒子的存在起填充作用。

2.2 环氧树脂复合材料的导热系数

将 RGO/Cu、MLG 和 Nano-silver 等高导热材料分别加入环氧树脂中，制成环氧树脂基复合材料。3 种填料在不同填充量下的环氧树脂基复合热界面材料的热导率曲线如图 3(a)所示。从图 3(a)可看出，每种类型的填料均能使环氧树脂基复合热界面材



(a) 10 000倍像素



(b) 30 000倍像素

图 2 还原氧化石墨烯-铜复合材料的 SEM

料的导热系数得到显著提升，其中石墨烯—铜复合材料对环氧树脂复合材料热导率的提升效果最为明显。在 RGO/Cu 质量分数为 30%时，环氧树脂基复合热界面材料热导率为 0.99 W/(m·K)，与纯环氧树脂(0.18 W/(m·K))相比提高了 4.5 倍，如图 3(b)所示。值得注意的是，在 RGO/Cu 质量分数为 15%之前，导热系数虽有提升，但提升速率比较缓慢；但质量分数为 15%之后，导热系数迅速提高。这主要是因为，刚开始环氧树脂基体材料起主导作用，热导率提升缓慢；随着填料含量的增加，颗粒之间形成热传导通路，热量传输效率提高，从而环氧树脂基复合热界面材料的热导率获得极大提升。

2.3 粘度对环氧树脂复合材料的影响

复合材料的有效粘度可反映流动特性，流动特性对材料的加工工艺和性能至关重要。环氧树脂复合界面材料的粘度与填料含量的关系如图 4 所示。

由图 4 可知，随着填料含量的增加，环氧树脂复合材料的粘度逐渐增加。但是过高的粘度使复合材料非常难以加工，限制了它们作为热界面材料在实际

(a) 复合材料热导率与填料质量分数曲线

(b) 热导率提高量与填料质量分数关系

图 3　环氧树脂复合材料热导率曲线、提高量柱状图

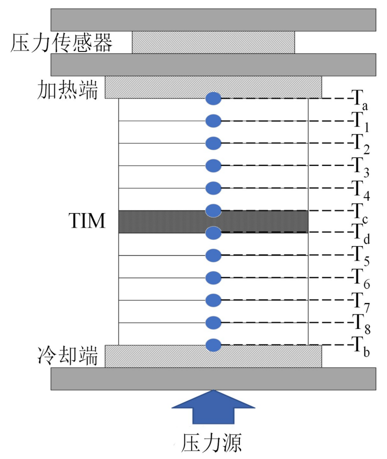
图 4　复合材料粘度与填料质量分数变化曲线

中的应用。比较 3 种不同填料，Nano-silver 对聚合物粘度的影响最小，MLG 和 RGO/Cu 对聚合物粘度的影响最明显。这是因为 MLG、RGO/Cu 与环氧树脂之间的吸附能力较强，从而使环氧树脂基复合热界面材料的粘度增加，在 MLG 和 RGO/Cu 质量分数均为 30%之后，粘度急剧增大，导致材料的流动性极大降低，热导率也随之降低。

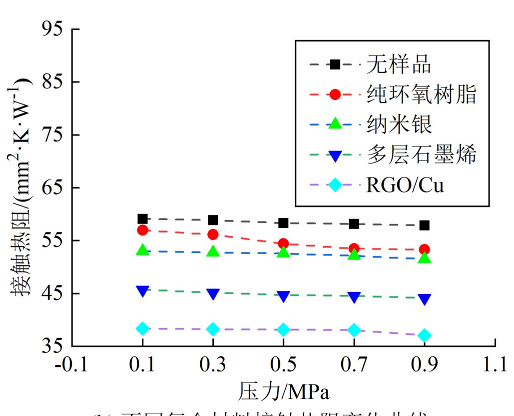
2.4　环氧树脂复合材料对界面接触热阻的调控

当 2 个固体界面相互接触时，实际界面间的接触仅发生在一些离散点或微小面积上，实际接触面积仅占名义接触面积的很小部分，其余间隙部分是真空或填充介质(如空气、水和油等)。由于间隙介质的导热系数与固体导热系数一般相差较大，当热流通过时会造成热流收缩，在接触界面产生较大的温度突跃，形成接触换热附加阻力，因此界面间会存在较大的接触热阻。高导热性的热界面材料可把固体接触界面间的空隙填满，将其中的空气排除出去，改善了产热元件和散热元件之间的热接触情况，建立了丰富、有效的热传递通道，从而大幅降低 2 个界面间的接触热阻，使散热电子元件的作用得到最大程度的利用。

环氧树脂复合材料的接触界面传热性能测试系统如图 5(a)所示。采用稳态法，在热流恒定的情况下，通过温度梯度的变化(图中 T_x 表示各点温度)计算 2 固体界面间热界面材料(TIM)的热阻；与未添加 TIM 时的界面热阻作对比分析，研究 TIM 材料对界面热阻的调控作用。分别将添加不同导热材料的复合环氧树脂材料置于 2 界面间，施加一定压力，在材



(a) 界面接触热阻调控实验结构示意图



(b) 不同复合材料接触热阻变化曲线

图 5　界面接触热阻结构示意图和热阻变化曲线

料间通入恒定热流，通过测量径向热流通道上的热流变化计算界面接触热阻。如图 5(b)所示，在接触界面涂上环氧树脂基复合热界面材料，界面接触热阻均有减小，尤其是添加了高导热材料的环氧树脂热界面材料。当在界面涂上 RGO/Cu 环氧树脂基复合材料时，施加 0.9 MPa 压力，界面接触热阻由无添加时的 57.84 $mm^2 \cdot K \cdot W^{-1}$ 降低到 37.06 $mm^2 \cdot K \cdot W^{-1}$，下降了 35.9%，界面热阻降低效果显著。

3 结束语

采用先氧化再电泳沉积还原的方法制备的还原氧化石墨烯/铜复合热界面材料具有较高热导率。向环氧树脂基中掺杂高导热材料可提高环氧树脂基复合热界面材料的热导率，其导热系数随导热材料添加量的增加而上升，但添加材料质量分数达 30%时，由于复合材料粘度剧增，导致热导率下降。另外，环氧树脂基复合热界面材料对界面接触热阻调控实验结果表明，RGO/Cu 对界面接触热阻调控有显著效果，在施加较小压力时，接触热阻随压力的增大而降低。本研究可为制备新型热界面材料和调控接触界面热阻提供一定参考。

参考文献：

[1] 王禾，潘旷，钟海锋，等. 新型预涂覆焊片封装工艺的研究[J]. 电子工艺技术，2020，41(1)：48-51.

[2] HANSSON J，NILSSON T M J，YE L L，et al. Novel nanostructured thermal interface materials: a review [J]. International Materials Reviews，2018，63(1)：22-45.

[3] LAMBERT M A，FLETCHER L S. Thermal contact conductance of spherical rough metals[J]. Journal of Heat Transfer，1997，119(4)：684-690.

[4] YOVANOVICH M M. Thermal spreading and contact [J]. Heat Transfer Handbook，2003，1：261-393.

[5] CHUNG D. Thermal interface materials[J]. Journal of Electronic Materials，2020，49(1)：268-270.

[6] PRASHER R. Thermal interface materials: historical perspective，status，and future directions[J]. Proceedings of the IEEE，2006，94(8)：1571-1586.

[7] ZHANG Ping，JIANG Xiong，YUAN Peng，et al. Silver nanopaste: synthesis, reinforcements and application [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer，2018，127：1048-1069.

[8] 李玉婷，马传国，欧气局，等. 棒状纳米铁氧化物增强碳纤维/环氧树脂复合材料的层间性能[J]. 桂林电子科技大学学报，2017，37(6)：508-512.

[9] ATTA A M，MANSOUR R，ABDOU M I，et al. Synthesis and characterization of tetra-functional epoxy resins from rosin[J]. Journal of Polymer Research，2005，12(2)：127-138.

[10] GOYAL V，BALANDIN A A. Thermal properties of the hybrid graphene-metal nano-micro-composites: applications in thermal interface materials[J]. Applied Physics Letters，2012，100(7)：73113(4).

[11] BAO Chenlu，GUO Yuqiang，SONG Lei，et al. In situ preparation of functionalized graphene oxide/epoxy nano-composites with effective reinforcements [J]. Journal of Materials Chemistry，2011，21(35)：13290-13298.

[12] ABYZOV A M，SHAKHOV F M，AVERKIN A I，et al. Mechanical properties of a diamond-copper composite with high thermal conductivity[J]. Materials and Design，2015，87：527-539.

[13] LUO Hongchun，QIU Jun. Carbon nanotubes/epoxy resin metacomposites with adjustable radio-frequency negative permittivity and low dielectric loss[J]. Ceramics International，2019，45(1)：843-848.

[14] LIANG Hongliang，YU Demei，XIE Yunchuan，et al. Preparation of nano-Ag particles and their modification on the mechanical and dielectric properties of epoxy resin[J]. Polymer Engineering and Science，2009，49(11)：2189-2194.

[15] ZHANG Ping，LI Qiang，XUAN Yimin. Thermal contactresistance of epoxy composites incorporated with nanocopper particles and the multi-walled carbon nanotubes[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing，2014，57：1-7.

[16] THOSTENSON E T，CHOU T W. Processing-structure-multi-functional property relationship in carbon nanotube/epoxy composites[J]. Carbon，2006，44(14)：3022-3029.

[17] GOODARZI K，RAMEZANI S R，HAJATI S. Reducingthermal contact resistance using nanocoating[J]. Applied Thermal Engineering，2014，70(1)：641-646.

[18] CUI Wei，DU Feipeng，ZHAO Jinchao，et al. Improving thermal conductivity while retaining high electrical resistivity of epoxy composites by incorporating siliccoated multi-walled carbon nanotubes[J]. Carbon，2011，49(2)：495-500.

[19] 闫芳龙. 还原氧化石墨烯负载纳米粒子掺杂铜基复合材料的研究[D]. 西安：西安理工大学，2020：1-3.

[20] KOVTYUKHOVA N I，OLLIVIER P J，MARTIN B R，et al. Layer-by-layer assembly of ultrathin composite films from micron-sized graphite oxide sheets and polycations[J]. Chemistry of Materials，1999，11(3)：771-778.

实习编辑：高波